

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑫ 公表特許公報(A)

平5-504122

⑬ 公表 平成5年(1993)7月1日

⑭ Int.Cl.³C 04 B 35/00
35/46

識別記号

B
J
C

庁内整理番号

8924-4C
8924-4C
7310-4C※

審査請求 未請求

予備審査請求 有

部門(区分) 3(1)

(全 11 頁)

⑮ 発明の名称 改良されたセラミック誘電体組成物および焼結性を改良する方法

⑯ 特 願 平3-504394

⑰ 出 願 平3(1991)1月22日

⑱ 翻訳文提出日 平4(1992)8月27日

⑲ 国際出願 PCT/US91/00297

⑳ 国際公開番号 WO91/13041

㉑ 国際公開日 平3(1991)9月5日

優先権主張 ㉒ 1990年2月28日 ㉓ 米国(US) ㉔ 506,964

㉕ 発 明 者 バークナ, ホラーショウ・エン アメリカ合衆国デラウェア州 19807, ウイルミントン, バイニン
リーケ グレイン34㉖ 出 願 人 イー・アイ・デュボン・ドウ・ アメリカ合衆国デラウェア州 19898, ウイルミントン, マーケツ
ヌムール・アンド・カンパニー トストリート1007

㉗ 代 理 人 弁理士 高木 千嘉 外2名

㉘ 指 定 国 AT(広域特許), AU, BB, BE(広域特許), BF(広域特許), BG, BJ(広域特許), BR, CA, CF(広域
特許), CG(広域特許), CH(広域特許), CM(広域特許), DE(広域特許), DK(広域特許), ES(広域特
許), FI, FR(広域特許), GA(広域特許), GB(広域特許), GR(広域特許), HU, IT(広域特許), JP,
KR, LK, LU(広域特許), MC, MG, ML(広域特許), MR(広域特許), MW, NL(広域特許), NO, P
L, RO, SD, SE(広域特許), SN(広域特許), SU, TD(広域特許), TG(広域特許)

最終頁に続く

請 求 の 範 囲

1. 次の工程:

(a) 焼結用融剤成分の先駆物質をセラミック粉末と混
合し、それによって融剤成分の先駆物質が各々の粒
子の上に均一なコーティングを形成するようにし、
そして(b) 乾燥し、そして場合により被覆された粒子を焼
結する、に従ってセラミック粉末の均一に被覆された粒子を含
有するセラミック誘電体組成物の焼結性を向上させる
方法。2. セラミック粉末がVg, Ba, Pbのチタン酸塩またはそ
の混合物を含有する請求項1記載の方法。3. セラミック粉末がシリカ、ケイ酸塩またはその混合
物を含有する請求項1記載の方法。4. (a) 少なくとも1個のホウ素と1個の亜鉛の融剤成分
の先駆物質の濃縮溶液をセラミック粉末に加え、こ
の間pHをあらかじめ決めた範囲内に維持して、セラ
ミック粉末粒子の表面からのイオンの溶解を防ぎ、(b) 粉末の酸性限界より下で混合物を激しく攪拌し、
粒子を融剤成分の先駆物質で均一に被覆し、そし
て(c) 乾燥し、そして場合により被覆された粒子を焼
結する、

ことによって焼結用融剤をセラミック粉末粒子の表面

に均一に分布させる請求項2または3記載の方法。

5. 亜鉛の融剤成分の先駆物質が本質的に硝酸亜鉛、酢
酸亜鉛、ギ酸亜鉛および塩化亜鉛であって場合により
Ca, Ba, Sr, Mgまたはその混合物の先駆物質と混合し
たものからなる群から選ばれ、そしてホウ素の融剤成
分の先駆物質が本質的にホウ酸アンモニウムおよび水
溶性のホウ酸であって、場合によりSi, Ge, Alまたは
その混合物の先駆物質と混合したものからなる群から
選ばれる請求項4記載の方法。6. (a) ヒドロキシル化されたセラミック粉末を水と非混
和性の有機溶剤中の少なくとも1個の亜鉛と1個の
ホウ素の融剤成分の先駆物質の溶液中に分散さ
せ、

(b) 粒子を分離し、そして洗浄し、そして

(c) 乾燥させ、そして場合により被覆された粒子を焼
結する、ことによって焼結用融剤をセラミック粉末粒子の表面
上に均一に分布させる請求項2または3記載の方法。7. 先駆物質が本質的に亜鉛およびホウ素アルキルまた
はアルコキシドの先駆物質であって、場合によりSi,
Ge, Alまたはその混合物またはCa, Ba, Sr, Mgまたは
その混合物の先駆物質と混合したものからなる群より
選ばれる請求項6記載の方法。

8. (a) セラミック粉末を水中に分散させ、

(b) 少なくとも1個の亜鉛と1個のホウ素の融剤成分

の先駆物質の水溶液を同時のまたは逐次的のいずれかの調整された速度でその分散液に加え、この間分散液のpHを6.5~7.5の範囲内に、そして温度を30~70℃の範囲内に維持し：

- (c) セラミック粉末粒子を回収し：そして
- (d) 乾燥し、そして場合により乾燥された粒子を炭焼する、

ことによって炭焼用融剤をセラミック粉末粒子の表面上に均一に分散させる請求項2または3記載の方法。

9. 亜鉛の融剤成分の先駆物質が本質的に酢酸亜鉛、ギ酸亜鉛および塩化亜鉛であって、場合によりCa、Ba、Sr、Hgまたはその混合物の先駆物質と混合したものからなる群から選ばれ：そしてホウ素の融剤成分の先駆物質が本質的にホウ酸アンモニウムおよび水溶性のホウ酸であって、場合によりSr、Ge、Asまたはその混合物の先駆物質と混合したものからなる群から選ばれる請求項8記載の方法。

10. 各々の粒子が炭焼用融剤の均一なコーティングを有するセラミック粉末の粒子からなる改良された誘電体セラミック粉末組成物であって、前記炭焼用融剤が粉末の50重量%より少なく含有し、1/2~5/1のZnO対B₂O₃のモル比を有するホウ酸亜鉛から主としてなり、そして次の工程：

- (a) 炭焼用融剤成分の先駆物質をセラミック粉末と混合し、これによって融剤成分の先駆物質が各々の粒

の間pHをあらかじめ決めた範囲内に保って、セラミック粉末粒子の表面からのイオンの溶解を防ぎ：

- (b) 混合物を粉末の液性限界より下で激しく攪拌し、粒子を融剤成分の先駆物質で被覆させ：そして
- (c) 被覆された粒子を乾燥し、そして場合により炭焼する、

によってセラミック粉末粒子の表面上にホウ酸亜鉛をベースとする炭焼用融剤の均一な分布を有する炭焼性セラミック誘電体粉末組成物。

14. 導電性電極材料とセラミック誘電体配合物の層の集成体からなる改良された積層セラミックデバイスであって、前記デバイスが次の工程：

- (a) 炭焼用融剤成分の先駆物質をセラミック粉末と混合し、これによって融剤成分の先駆物質で各々の粒子上に均一なコーティングを形成させ：

- (b) 乾燥し、そして場合により被覆された粒子を炭焼し、

- (c) 結合剤ポリマーと揮発性溶剤の溶液中のセラミック粉末の被覆された粒子の分散液を場合によりセラミック粉末の被覆されない粒子と混合してキャストイングし、テープキャストイング組成物を形成させ：

- (d) テープキャストイング組成物の厚層を可溶性基体上におき、キャスト層を加熱し、そこから揮発性の溶剤を除去して、グリーンテープを形成させ：

子に均一なコーティングが形成され：そして

- (b) 被覆された粒子を乾燥し、そして場合により炭焼する、

ことによって形成された、上記誘電体セラミック粉末組成物。

11. 次の工程：

- (a) 少なくとも1個のホウ素と1個の亜鉛の融剤成分の先駆物質の濃縮溶液をセラミック粉末組成物に加えることによってセラミック粉末粒子の表面上にホウ酸亜鉛を含有する炭焼用融剤を均一に分散させ、この間分散液のpHをあらかじめ決めた範囲内に保ってセラミック粉末粒子の表面からのイオンの溶解を防ぎ：

- (b) 混合物を粉末の液性限界より下で激しく攪拌し、粉末粒子を融剤成分で被覆させ：そして

- (c) 被覆された粒子を乾燥し、そして場合により炭焼する、

によって被覆された請求項10記載の改良されたセラミック誘電体粉末組成物。

12. 粒子の炭焼と組成物の緻密化を達成するために約750~1150℃の範囲内で炭焼される請求項10または11記載の改良されたセラミック誘電体粉末組成物。

13. 次の工程：

- (a) 少なくとも1個のホウ素と1個の亜鉛の融剤成分の先駆物質の濃縮溶液をセラミック粉末に加え、そ

- (e) 有機媒質中に分散させた導電性電極材料の層を多数のグリーンテープの各々の層に施用し：

- (f) 多数の電極を積層したグリーンテープを積層し、グリーンテープと電極材料の交互の層にした集成体を形成させ：そして

- (g) 集成体を750℃~1150℃に加熱し、そこから有機媒質と有機結合剤を除去し、そして導電性電極材料と誘電体を炭焼する、

によって作られたホウ酸亜鉛をベースとする炭焼用融剤のセラミック粉末粒子の上に均一な分布を含有するものである、上記の積層セラミックデバイス。

15. 請求項1記載の方法によって作られた炭焼用融剤の均一なコーティングを有するセラミック粉末の粒子であって、場合によりセラミック粉末の被覆されない粒子と揮発性溶剤中で混合したものからなるスクリーン印刷しうる厚膜組成物。

発 明 の 名 称

改良されたセラミック誘電体組成物
および焼結性を改良する方法

発明の概要

本発明は、電子装置用の層層セラミック誘電体を製造するための改良されたセラミック組成物に關し、さらに詳細には、焼結用融剤、特にホウ酸亜鉛をベースとする融剤を組成物全般にわたって均一に分布するように改良することによって低温の焼成温度におけるこのような組成物の焼結性を改良する方法、すなわち向上させる方法に關する。

層層セラミックコンデンサー (multilayer ceramic capacitors) (MLC's) はその高い体積効率と小さな形状のためにセラミックコンデンサーの最も広く使用された形態である。

これらのコンデンサーは酸化雰囲気中で1200~1400℃の範囲の温度においてセラミック誘電体配合物と導電性電極材料とを共焼成すること、すなわち焼結することによって典型的に製造される。しかしながら、これらの条件下の焼成は、高融点を持つ電極材料、高温での良好な抗酸化性、誘電体の焼成温度における焼結性、および焼結温度において誘電体と相互に作用しうる最低の傾向を必要とする。これらの必要条件は通常電極材料の選択を

述している。

米国特許4,879,261は銅導電体を有する多層基板を作るのに用いられるホウ酸亜鉛のフリットを有する二酸化ケイ素をベースとする低い誘電率組成物を記述している。基板は、能動電子部品、例えば集積回路に取付けるために使用することができる。

ホウ酸亜鉛が多数の金属酸化物の混合物中の成分であるガラス組成物は従来の技術文献に記載されているが、モノリシックの電子部品を形成するために焼結する前にセラミック粒子をコーティングすることは示されていない。

米国特許4,610,968と米国特許4,610,791はコンデンサーの成形加工において電極材料として低価格の黒金属の使用を可能にする充分な低温で焼結することができるセラミック誘電体組成物を記述している。誘電体組成物は米国特許4,526,396に記載されているボールミル粉砕方法で製造される。

セラミック粉末への融剤の添加は、焼結された誘電体の誘電特性を低下させ、例えば、より低いKの、より低い機械的強度および所望より高い誘電損失率を与える傾向を有する。従って焼結性を増加させるのにサブミクロンのセラミック粉末が使用され、熔剤添加量を最低にするようにされる。融剤の粒度は非常に小さく、すなわちセラミック粉末の大きさよりはるかに小さくすべきである。進んだ誘電体配合物においては、セラミック粉末

貴金属の白金とパラジウムまたは白金、パラジウムまたは金の合金に對照する。

セラミック配合物は多層構造物中でセラミックと共焼成する導電体の融点よりも低い温度、例えば70%重/30%パラジウム合金の組合約1150℃以下、および銅の場合1033℃以下の温度で緻密な気密体に焼結されなければならない。また銅の場合に、焼結工程の間に導電体を酸化から防ぐために非酸化性雰囲気中で構造物を焼成しなければならない。1150℃以下の温度で焼結させる場合に、緻密で気密な構造物を實現するため、融剤をセラミック誘電体配合物に添加することができる。例えば、米国特許4,640,903は、例えば重/パラジウム導電体を有するMLC'sに使用するために、マンガンがドーピングされたホウ酸亜鉛融剤と高誘電率(K)を持つチタン酸バリウムをベースとする低温焼成のセラミックとを記述している。

USSR特許692,310は低い焼結温度で高周波コンデンサーを製造するのに使用する、チタン酸バリウムをベースとするセラミックの焼結された「ケーキ」中のホウ酸亜鉛の3~5重量%の存在を記述している。コンデンサーは酸化性雰囲気中の圧力成形と1020~1080℃で焼成することによって製造される。

米国特許4,845,062は銅導電体を持つMLC's中でチタン酸マグネシウムをベースとするセラミックのための焼結助剤として用いられるホウ酸亜鉛のフリット(frit)を記

の粒度は、實質的に1ミクロン以下であり、ミクロンの1/10水準の融剤粒度を必要とする。一般に粒度が1ミクロンより可なり小さい融剤の組成物の粉末を作ることには困難である。これはガラス状物質を微粉砕してサブミクロンの粒子を生成させることの困難に加えこのような粒子がより大きい粒子へ凝集する傾向があるためである。従って、従来の技術において記述された融剤は約1ミクロンかそれより大きな粒度を持つ傾向がある。たとえ融剤がより小さい粒度で作ることができたとしても、非常に細かい粒子がポリマーと溶剤の懸濁液中で凝集し易い傾向のために、セラミック粉末の粒子の間に融剤粒子の均一な分布を實現させることは不可能でありえよう。

この低温焼成誘電体中の融剤の均一な分布を實現することの困難さは、セラミック粒子を特殊なデポジション技術により融剤で被覆させた本発明によって解決され、そして一般にこのコーティング方法はコーティング工程の間に粉末粒子の表面からイオンが過度に除去されことなく種々のセラミック粉末に適用することができたのである。

発明の要約

本発明は改良された低温焼成セラミック粉末組成物、および次の工程：

- (a) 焼結用融剤の成分の先駆物質をセラミック粉末と混合し、それによって融剤成分の先駆物質である粒子の上に均一なコーティングを形成させ；そして

(b) 乾燥し、そして場合により被覆された粒子を焼結する、

による焼結でセラミック粉末粒子の表面を均一にコーティングすることによって焼結用融剤、特にホウ酸亜鉛をベースとする融剤の組成物全般にわたっての分布を改良する、低温の焼成温度におけるこのような組成物の焼結性を向上させる方法に関する、

本発明を実施する1つのコーティング方法は焼結用融剤をセラミック粉末粒子の表面上に次の工程：

- (a) 少なくとも1個のホウ素と1個の亜鉛の融剤成分の先駆物質の水溶液をセラミック粉末に加え、この間pHをあらかじめ決めた範囲内に維持して、セラミック粉末粒子の表面からのイオンの溶解を防ぎ；
- (b) 粉末の液性限界以下で混合物を激しく攪拌して粒子を融剤成分の先駆物質で均一に被覆し；そして
- (c) 乾燥し、そして場合により均一に被覆された粒子を焼結する、

によって均一に分布させることからなる粉末の液性限界(liquid limit)以下で配合することにある、

液性限界とは液体とプラスチック状態の間の隨意に規定された境界におけるセラミック粒子を含有する粉末の重量%で示す水分含量を表す、ASTM標準D4318-84は土壤に関連して、液性限界の標準試験法をより詳細に記述しており、その教示は粉末に関する参照としてここに組み入れる、

本発明の方法から生成するセラミック誘電体組成物は実質的に改良されており、そして各々の粒子が均一性を持つが必ずしも連続することを要しない焼結用融剤のコーティングを持つセラミック酸化物の粒子からなり、ここで前記焼結用融剤は主として粉末の約50重量%より少ない量のホウ酸亜鉛からなり、そして1/2~5/1の3:0₁に体するZnOのモル比を持つ、

さらに本発明は低温の焼成温度における緻密化したセラミック誘電体の生成を指向する、改良されたセラミック誘電体粉末組成物は750℃~1150℃までのような低い温度で焼成され、粒子の焼結と組成物の緻密化を實現することができる、改良されたセラミック誘電体組成物は米国特許4,640,905に詳細に記述されているように積層セラミック構造物の下流部門での加工工程で有用であり、この教示は参照により、ここに組み入れる、そしてその工程は上述のコーティング方法のいずれかによって作られ、場合により未被覆のセラミック粒子と結合剤ポリマーおよび揮発性溶剤中で混合された未焼結の被覆された誘電体の分散液をキャストリングすることでまず形成されるテープキャストリング組成物を包含している、2番目に、グリーンテープは、テープキャストリング組成物の薄層を可溶性基体、例えば銅ベルトまたはポリマーフィルム上に置き、そのキャスト層を加熱し、そこから揮発性溶剤を除去することで作られる、従って改良された電気的性能を示す耐久性があり、良好に焼結された積層デ

本発明を実施するための第2のコーティング方法は表面加水分解方法であって次の工程：

- (a) ヒドロキシル化されたセラミック粉末を水と非混和性の有機溶剤中での少なくとも1個の亜鉛と1個のホウ素の融剤成分の加水分解しうる先駆物質の溶液中に分散させ；
- (b) 粒子を通過、遠心分離または傾斜によって分離し、洗浄し；そして
- (c) 乾燥し、そして場合により均一に被覆された粒子を焼結する、

によって焼結用融剤を均一にセラミック粉末粒子の表面上に分布させることからなる、

本発明を実施するための第3のコーティング方法は表面核形成方法であって次の工程：

- (a) セラミック粉末を水中に分散させ；
- (b) 少なくとも1個の亜鉛と1個のホウ素の融剤成分の先駆物質の水溶液を同時にまたは連続的にいずれかの調節された速度で水性分散液に加え、この間分散液のpHを6.5~7.5の範囲内に、そして温度を50~70℃の範囲内に維持し；
- (c) セラミック粉末粒子を回収し；そして
- (d) 乾燥し、場合により均一に被覆された粒子を焼結する、

によって焼結用融剤を均一にセラミック粉末粒子の表面上に分布させることからなる、

パイスは、次の工程：

- (a) 有機媒質中に分散させた誘電性電極材料層を多数のグリーンテープの層の各々に施用し；
 - (b) 多数の電極を積層したグリーンテープを積層し、グリーンテープと電極材料の交互の層の集成体を形成し；
 - (c) 集成体を750~1150℃に加熱し、そこから有機媒質と有機結合剤を除去し、そして導電性電極材料と誘電体を焼結させる、
- ことにより製造される、

ILC'sを組み立てるほかの方法は上述のコーティング方法のいずれかで作り、場合によりその未被覆粒子と揮発性溶剤中で混合した、未焼結の被覆された誘電体粉末を分散させて厚膜ペーストを形成させることを含む、スクリーン印刷方法を用いて誘電体および金属層構造が設計される、そして誘電体と金属との層構造、および第2の電極層を包含する集成体は共焼成される、

発明の詳細な説明

本発明が適用するセラミック誘電体粉末は0.10ミクロン~5ミクロンまでの平均の粒度を有する、最良の結果は、未焼結粉末の粒度が0.2~1.5ミクロンの範囲にある場合に認められる、

平均の粒度が0.1ミクロン以下である場合、粒子の分散は問題を生じ、これはこのような粒子の凝集し易い傾向が所望の誘電特性を有する均一で緻密なセラミック誘

電体を得ることを結局困難にしているためである。適切なセラミック粉末粒子、すなわち、本発明の組成物のための基体は広い範囲の組成域とK値を有する。12を超える高いK値を持つセラミック粉末は Hf 、 Zr 、 Pb のチタン酸塩およびその混合物から選ばれたセラミック酸化物、特にチタン酸バリウムおよびチタン酸鉛をベースとする組成物を含有する。チタン酸塩、例えばチタン酸バリウムは結晶構造の中にまたは粒子の中にはかある種の金属酸化物、例えばジルコニウム、ネオジム、ニオブおよび亜鉛の酸化物を含有することができるのは従来技術で理解されるところである。12またはより少ない低いK値を持つセラミック粉末はシリカ、ケイ酸塩およびその混合物、例えばコーディナライト、ムライトおよびアノナイトから選ばれたセラミック酸化物からなる。

本発明の実施において、セラミック粉末粒子は三としてホウ酸亜鉛をベースとする焼結用融剤の溶質で被覆されている。ここで使用されている「三として」という用語はガラス製造実施に従って、 SiO_2 の33モル%までを SiO_2 、 GeO_2 、 Al_2O_3 またはその混合物で置換することができ、 ZnO の33モル%までをアルカリ土類金属またはその混合物で置換できることを示している。 $\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$ のモル比は1/2〜5/1の範囲内にあり、典型的には高いKの基体をコーティングするために2/1〜3/1であり、そして低いKの基体をコーティングするためには0.65/1〜3/1である。

セラミック粉末粒子の表面上に焼結用融剤を均一に分布させる工程は、

- (a) 焼結用融剤成分の先駆物質をセラミック粉末と混合し、それによって融剤成分の先駆物質が各々の粒子上に、均一なコーティングを形成するようにし；そして
- (b) 被覆された粒子を乾燥し、そして場合により焼結することからなる。

次のコーティング方法は微粒子状のセラミック基体からのイオンの水性抽出をできるだけ少なくしながら本発明を実施するように企画されたものである。

セラミック粉末粒子をコーティングする、すなわち粉末の液性限界以下で配合する最初の方法は、ホウ素、亜鉛の先駆物質、そして場合によりほかの成分、Mの先駆物質（ここでMはSi、Ge、Al、アルカリ土類金属およびその混合物でありうる）の濃縮溶液をセラミック粉末に熟しく攪拌し、すなわちアジテーション攪拌しながら遅い速度で添加することに基づいており、これは粒子の表面上での融剤の均一な分布が、溶液を形成するのに用いられた先駆物質のビヒクル溶剤、すなわち水を蒸発させる前に実現できるようにするためである。添加速度の適当な調節によって常に粉末の液性限界に達することなく添加を終了させることができ、かくして最小の量の溶剤を使用することを保証している。

焼結された誘電体の誘電特性を低下させる融剤の添加のために、最小量の融剤成分を用いて所望の低誘電特性を達成させることが好ましい。基体の性質および所望の焼結特性によって、融剤成分は被覆された粉末の約0.1〜50重量%を占めることができる。高いKの粉末として、最終の結果は融剤成分が約0.15〜3重量%の量で存在するとき得られる。緻密化させたセラミック誘電体中の所望の融剤のレベルは融剤コーティングの既知量を有する被覆されない粒子と被覆された粉末粒子を適切な比率で一緒に混合し、そして得られた混合物を焼結することによって得ることができる。融剤コーティングは金属誘電体成分の融点より下の温度で焼結することができ、そして緻密な気密構造を持つセラミック誘電体を生成する被覆された粒子を得るのに必要であるより厚くするべきではない。被覆された組成物の表面積は薄い融剤コーティングを施用する前の基体の表面積と類似している。

セラミック粉末粒子の上に焼結用融剤を均一に分布させる方法は、本発明によって開発されたものであり、これは粒子の表面からかなりのイオンを除去することなく種々のセラミック粒子に融剤コーティングを施用することを可能にするものである。通常、イオン除去は水性溶解によって起こり、そして多くのセラミック誘電体、例えばチタン酸バリウムの誘電特性は正確な化学量論が保たれることを必要とするがためにこれは望ましくないことである。

液性限界は、液体と塑性状態との間の任意に定義した境界におけるセラミック粒子を含有する粉末の重量%で示す水含有量として規定される。ASTM標準規格D4318-34は土壌に関連して液性限界の標準的試験方法を詳細に記述しており、粉末に関する参照により指示をここに組み入れる。溶剤としての水および誘電体のセラミック粉末、例えばチタン酸バリウムの場合には、例えば粉末粒子からのイオンの部分的溶解とその結果、生ずる基体の不均化反応を防ぐために絶えず粉末と接触する水分量を最小に抑えることが必要である。

このコーティング工程で有用な好ましい先駆物質は600℃以下で揮発性物質と不揮発性の融剤成分に分解する高度に水溶性の塩である。例えば硝酸亜鉛は500℃で分解し、酸化亜鉛の残留物を生ずる。塩がより溶け易い程、粉末に添加する必要な水は少ない。ほかの亜鉛源としては酢酸亜鉛、ギ酸亜鉛および塩化亜鉛をあげることができる。しかしながら、塩化亜鉛は残留の塩化物によってセラミック誘電体特性に悪い影響がひき起こされるかもしれない。

ホウ素に対する先駆物質としてはホウ酸アンモニウムと水溶性のホウ酸が含まれる。ホウ酸アンモニウムは分解によって酸化窒素と水蒸気と酸化ホウ素の残留物を生ずる。ホウ酸は低温で酸化ホウ素に分解する。

セラミック粒子表面上への亜鉛とホウ素の先駆物質の均一な分布は、先駆物質の溶液を熟しくかきまぜられた、

すなわち選拌されたセラミック粉末に徐々に加えることにより実現することができる。新しい選拌は溶液中の粉末粒子の凝集を防ぐ。いろいろなタイプの市販のミキサー、例えばV-ブレンダー、魚貝スクリューおよびリボンブレンダー、そして市販の食品加工装置、例えばRobot-coupe Model 2-2を適度のアジテーションを行うのに使用することができる。

Robot-coupe Model 2-2を用いる典型的な例では、ボウルに所定量の粉末を入れ、乾燥空気または窒素でパージする。ボウルに蓋をし、高速で選拌しながら、乾燥空気または窒素雰囲気中に保ちつつホウ素の先駆物質の濃縮溶液、場合により他の成分M（ここでMはSi、Ge、Alまたはその混合物である）の先駆物質と混合したものが調整された速度で、粉末の水分含量を液性限界より下であるように保ちながら添加される。このようにして溶液はボウルを決して「溢れる」ことなく、そしてホウ素の先駆物質を粒子の表面上に均一に分布する。ビヒクル溶剤を蒸発させるにつれ、より多くの溶液を徐々にボウルに加え、かくして粒子の表面上の先駆物質の量を増加させる。添加の過度に早い速度または不十分な選拌は溢流をひき起こし、粒子の表面から乾燥して失われる傾向となり、先駆物質をセラミック粉末内に不均一に分布させる原因となる。

一旦、ホウ素の先駆物質の添加が終了したならば操作を亜鉛の先駆物質、場合によりほかの成分M（ここでM

はCa、Ba、Sr、Hgまたはその混合物である）の先駆物質と混合したものをを用いて繰り返す。

pHは使用された基体の性質に応じて予め決められた範囲に調整され、そして先駆物質の溶液の希釈の間、この範囲内に維持される。pHを維持することが粉末粒子の表面から過度のイオンの除去を防ぐこととなるのが見出された。例えば、チタン酸バリウムの場合にpHを調整し、8.5～9.0の間に保つように維持するのが好ましい。これらの操作の間に粒子表面のまわりの液膜のpHは好ましくないレベルまで変化するかもしれない。例えば、酸性的の調整液のチタン酸バリウムへの添加はpHを下げ、いくらかのバリウムの溶解をひき起こすかもしれない。pHを望ましいレベルに保つには濃アンモニアの液滴を最適なpHレベルに戻るまで加える。もしpHが先駆物質の溶液の添加により好ましくないレベルまで上昇することが起これば、酸を滴下して最適なpHに戻すこともできる。

一旦、先駆物質の混合が終了すれば、粉末を選拌しながら、通常乾燥空気または窒素気流下に保ち残留している水分の蒸発を促進させる。この段階で粉末試料をボウルの異なった部分から取り出し、水分と先駆物質の物質が均一に分布しているかどうかを確かめるために分析する。

試料中の水分の量は真空オープン中で重量になるまで試料の既知量を乾燥させて測定される。元素分析は高濃

波誘導結合プラズマ分析器(ICP)を用いて原子発光分光分析法(AES)によって得られる。

つぎに混合ボウルから取出して、乾燥された粉末試料を分析し、融剤成分の先駆物質がセラミック粒子の表面に均一に分布しているかどうかを測定される。被覆されたセラミック粒子の表面を標準な方法、例えばX線光電子分光分析法(XPSまたはESCA)第2次イオン質量分析法(SIMS)およびイオン散乱光分析法(ISS)で分析する。これらの方法は粒子の周辺層のみに鋭敏であり、従って表面の分析を構成するが粒子の内部部分の分析を構成するものではない。先駆物質のほかの成分、例えば四ホウ酸アンモニウム(Axonius tetraborate)の場合での NH_4^+ および硝酸亜鉛の場合の NO_3^- は試料を真空中で400～600℃で1または2時間、加熱することによって分解され、そして揮発化され、粉末粒子上に均一なコーティングとしての所望の融剤組成物を生成する。

得られた生成物はセラミック粒子の表面上に均一に分布した所望のモル比で ZnO/SiO_2 または $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ を有する乾燥セラミック粉末である。

セラミック粉末の粒子をコーティングするための第2の方法、すなわち表面加水分解は、セラミック粉末粒子の表面で亜鉛およびホウ素アルキルまたはアルコキシドの先駆物質および場合により他の成分の先駆物質M（ここでMはSi、Ge、Al、アルカリ土類金属またはその混合物である）の選択的加水分解に基づくものである。無水

の成分の先駆物質が溶解する水に溶けない有機溶剤中にセラミック粉末を分散させる。セラミック粉末粒子の表面は通常ヒドロキシル化され、従って成分の先駆物質の加水分解がセラミック粒子の表面上で行われる。

セラミック粒子の表面が十分にヒドロキシル化されない、すなわち表面上のヒドロキシル基の数が加えられた成分の先駆物質の所望量を定量的に加水分解するのに十分でない場合に、セラミック粒子は水で前処理される。粉末を有機溶剤中でスラリー化する前にこれを終了させるために、成分の先駆物質の所望量を加水分解するように計算された水の量を粒子の表面上に均一層の形態で加える。セラミック粒子の表面上における水の均一な分布は、例えば水の所望量が粒子の表面に吸着されるまで乾燥粒子を水蒸気雰囲気中に導くことによって達成することができる。粒子の表面をあらかじめ決められた水の量で均一にカバーするもう一つの方法は、混合液中で乾燥粉末を選拌し、徐々に水を加え、添加が終了したら水処理した粉末を迅速に閉じ込めて水蒸発を防ぐことである。別法として、粉末を流動化し、水蒸気にさらすことによって乾燥粒子を水で処理することもできる。セラミック粉末粒子の表面上に水の均一層の生成をもたらすいかなる方法も本発明の目的を達成するのに使用することができる。

一旦、セラミック粉末が粒子を均一にコーティングするのに十分なヒドロキシル基または水分を含有している

のが分かれば、これを水に不溶である有機溶剤中での成分の先駆物質の溶液においてスラリー化させることができる。加水分解はヒドロキシル基または水分との無水の先駆物質の反応によって起こり、そしてヒドロキシル基または水分がセラミック粒子の表面上に存在し、大部分の有機溶剤中に存在しないので、成分の先駆物質の分解は粒子の表面上において行われる。十分な接触時間によって成分の先駆物質を加水分解することが可能となり、そして加水分解が終了したとき、セラミック粒子を有機溶剤から濾過、遠心分離または傾析によって分離し、溶剤で洗浄し、残留している加水分解の副生成物、例えば低沸点アルコールおよび水を除去する。つぎに粉末を空気または真空オーブン中で乾燥し、熱処理をして先駆物質を分解し、そして粒子表面上に $ZnO/3_2O_3$ または $ZnO/10/3_2O_3$ コーティングを形成させる。400~600℃の範囲内の温度で1~2時間、乾燥された粒子を焼結することは随意である。

セラミック粉末の粒子をコーティングする第3の方法、すなわち表面の核形成は水中および亜鉛とホウ素の水溶液中に分散させることに基づいており、そして場合によりほかの成分の先駆物質を同様に、または連続的にのいずれかで、すなわち予定した順序で調節された速度で、一定温度、すなわち50~70℃の範囲内で、そしてpHを6.5~7.5の範囲内で加えることによる。液性限界より下の方法での配合物中の同様な先駆物質はこの表面核形成

方法においても有用である。セラミック粒子の表面上に存在しうる亜鉛とホウ素および他の物質M(ここでMはSi、Ge、Al、アルカリ土類金属またはその混合物であることができる)のプレコーターの核形成を促進するために最適なpHと温度が設定される。この方法に含まれる要素は、先駆物質のタイプ、濃度、先駆物質の添加速度；特定の表面積およびセラミック粒子の表面の性質；そして水性スラリーの濃度、温度およびpHである。この方法は水に作用されない、例えば、ケイ酸塩のようなセラミック基体粉末に最も好適である。例えば、チタン酸バリウムのようなイオン性成分の溶解に敏感である基体の場合には、これを使用することはできるが好ましくはない。水で溶解するいかなる基体イオンもシステム内に残留していることは重要である。これを解決する1つの方法は水性層の蒸発、例えばセラミック誘電体の致密な化学量論を保持する焼結または傾析乾燥によって処理されたセラミック粒子を回収することである。400~600℃の範囲内の温度で1~2時間の最終的な焼結段階も随意である。

最後に、気相コーティング方法もまた満足すべき結果で使用することができる。この方法において、亜鉛とホウ素および場合によりほかの融剤成分M(ここでMはSi、Ge、Al、アルカリ土類金属またはその混合物でありうる)の有機化合物は揮発化され、セラミック誘電体粒子の加熱床と接触するようにされる。アルカリまたはアルコキ

形成させ：

- (d) テープキャストリング組成物の薄層を可塑性基体上におき、そしてキャスト層を加熱し、そこから揮発性の溶剤を除去してグリーンテープを形成させ；
- (e) 有機媒質中に分散させた導電性電極材料の層を多数のグリーンテープの各々の層に施用し；
- (f) 多数の電極を積層したグリーンテープを積層し、グリーンテープと電極材料の交互の層とした異成体を形成し；そして
- (g) 異成体を750~1150℃に加熱し、そこから有機媒体と有機結合剤を除去し、そして導電性電極材料と誘電体を焼結させる。

による多層成分の下流加工において使用されて二次加工される。

積層セラミックコンデンサーMLC'sを組立てるもう1つの方法は上述のコーティング方法のいずれかで作られた未焼結の乾燥された誘電体粉末粒子を場合により乾燥されない粒子と混合し、揮発性溶剤中で分散させることによって導電ペーストを形成させることを包含する。米国特許4,640,905により詳細に記述されたように(この教示を参考によりここに組み入れる)、スクリーン印刷技術を用いることによって、誘電体と金属層構造が設計されている。誘電体と金属層構造および第2電極層を含む異成体は共焼結される。次の実施例は本発明を説明するのに役立つものであるが本発明の範囲を限定するもので

シドは好適な有機化合物である。粒子床は400~600℃の範囲内の温度に加熱され、有機の先駆物質は分解し、反応して粒子上に融剤の表面コーティングを形成する。

本発明の工程から生ずるセラミック誘電体組成物は本質的に改良され、そして主としてホウ酸亜鉛が粉末の重量で50%より少なく、1/2~5/1の $ZnO/3_2O_3$ のモル比を持つ量からなる焼結用融剤の均一なコーティングを各々が有するセラミック酸化物の粒子からなるものである。さらに本発明は低温の焼成温度において緻密化したセラミック誘電体を形成させることを指向する。改良されたセラミック誘電体粉末組成物は750℃から1150℃までのような低い温度で焼成され、粒子の焼結と組成物の緻密化を達成することができる。

改良された電気的性能を示す持久性で良好に焼結された積層デバイスは改良されたセラミック粉末組成物、すなわち本発明の工程で作られた組成物は次の工程：

- (a) 焼結用融剤成分の先駆物質をセラミック粉末と混合し、これによって融剤の先駆物質が各々の粒子上に均一なコーティングを形成し；そして
- (b) 乾燥し、そして場合により乾燥された粒子を焼結し；
- (c) 結合剤ポリマーの溶液と揮発性溶剤の溶液中のセラミック粉末の乾燥された粒子の分散液を場合によりセラミック粉末の乾燥されないセラミック粒子と混合してキャストし、テープキャスト組成物を

はない。

実施例 1

本実施例は表面加水分解法によるホウ酸亜鉛で被覆されたチタン酸バリウム粉末組成物の製造法およびELCにおける低い焼成温度の誘電体セラミックとしてのその評価を説明するものである。

DEZ (Texas Alkyls, Inc. 社) から得られたトルエン中の11.2%のジニチル亜鉛)とTEB (Aldrich Chemical Co. 社) から得られたホウ酸トリエチル、触媒番号、T5.930-7)のトルエン溶液はグローブボックス中の乾燥窒素雰囲気においてDEZの17.017gを50mlビーカーに秤取し、トルエンで希釈し50mlの溶液を得、これをトルエンの400mlを含む目盛付き1ℓシリンダーに移した。ビーカーをトルエンの50mlで3回(全部で150ml)すすぎ、これをシリンダーに加えた。TEBの1.936gを50mlビーカーに秤取し、トルエンに溶かし溶液の50mlを得、これをまたシリンダーに加えた。ビーカーをトルエンの50mlで3回(全部で150ml)すすぎ、これをシリンダーに加えた。シリンダー中の溶液の容積をトルエンで1000mlとし、攪拌によって十分に混合した後、溶液を半ガロンの狭い首の瓶に注ぎ入れた。追加のトルエン100mlを加え、瓶を密閉し、溶液が確かに均一になるように振盪した。つぎに溶液の100mlを分析用に取り出した。

分析結果に基づいて、残留する溶液の1ℓが3.2/1のモル比を持つZnO/B₂O₃の0.1%名目溶液に相当する1.53

間混転し、内容物を完全にスラリーにすることを確かめた。つぎにスラリー500mlを等しく3つの200ml遠心分離瓶の間に分割し、Sorvall centrifugeを用い4000rpmで遠心分離し固体を分離した。上澄液を分析し、0.000%のZnOと0.062% B₂O₃の当量を含むことを見出した。生成物は0.996のBa/Ti比を有することが見出され、コーティングは2.9/1のZnO/B₂O₃のモル比に相当する0.660% ZnOと0.195% B₂O₃に当量であった。

つぎに被覆された粉末を400℃で2時間炭化し、残留有機物を取り出し、ついで慣用のチタン酸バリウム調整剤、12.5%のジルコン酸鉛、4.26%のニオブ酸亜鉛バリウム、および0.14%の炭酸マンガンを配合し、50.0gの1パッチを製造した。

配合を000サイズミル中で結合剤ミックスの33.0gを用いて5時間、ボールミル粉砕で行った。結合剤ミックスはDu Pont 5200アクリル系結合剤28.3% (メチルエチルケトンVEE中樹脂の30%溶液)、可塑剤 (フタル酸ブチルベンジル) 2.0%、イソプロピルアルコール中ポリバル (Bercules, Inc. 社) 溶液の1.5%、および1.1-トリクロロエタン溶液の68.2%からなっていた。余分の溶剤3.0gを加え、ついでグリーンテープを形成するために慣用のドクターブレード法を用いポリプロピレンキャリアー上に流延した。

乾燥されたときのテープは33ミクロンの厚さであった。それをキャリアーから取り除き、切片にカットし、ついで

gのZnOと0.42gのB₂O₃の当量を含むことが見出された。つぎにこの溶液はドライボックス中の密閉瓶に移えられた。

この実施例に使用されたチタン酸バリウムは日本のFuji Titaniumから入手した。それは「Jet milled 3P3T-1 lot 50994」と呼ばれた。電子顕微鏡法は多分散の、サブミクロンの不規則な粒子からなることを示していた。Sedigraph法による平均の粒度は0.72ミクロンであり、そしてBET法による表面積は24m²/ccであった。Zetaポラシアル測定法によるA/B比は0.993であり、炭素含有量は0.16%で、等電点は4.2であった。

上述のチタン酸バリウムの粉末の200gは110℃で16時間乾燥された。つぎに市販の食品加工装置 (混合) のRobot-coupe Model 2-2に移し、装置の運転と共に、水2ℓが徐々に加えられた。粉末を通じての水分分布の均一性を確かめるために、粉末の5個の少量の無作為の試料を取り、秤量し、ついで110℃で16時間、真空オーブンで加熱して乾燥した。つぎに重量減少を測定し、試料の%として表した。平均の重量減少は0.54%であり、試料のグループ内の範囲は+0.14%であることが見出され、これは水分が粉末粒子の表面上に良好に分布していることを示した。つぎに加水された粉末を半ガロンの広口瓶に入れ、ドライボックス中に貯えられた。

前に製造されたDEZ/TEBの1ℓ溶液をチタン酸バリウムを含む瓶に注ぎ入れた。瓶を密閉し、くるくると16時

で電極パターンを70%銀-30%パラジウム金属 (例えば、Du Pont 48030)の積層コンデンサー電極ペーストを用いて、その上にスクリーン印刷した。強度を増すため、多層を底部上および頂部上に8個の被覆層を有する5個の能動誘電体層 (6電極) で積層した。つぎに積層品を個体のコンデンサーにカットした (Electrical Industries Association standard 1209の大きさ)。

つぎに新しい積層コンデンサーを徐々に750℃に加熱し、有機結合剤を除去した。ついでそれらを1100℃で2.5時間炭化し、セラミックを緻密なモノリシック構造に炭化した。電極終端には終端ペースト (Du Pont 4506) でコンデンサーの端部をコーティングすること、および750℃で15分間炭化することを適用した。24時間エージングした後、コンデンサーの試験の用意は整った。すぐれた電気的成績が得られた。平均の誘電率は10,500であり、誘電損失率は1ボルトで測定して1.8%であり、そして絶縁抵抗は100,000オーム・ファラッドを超えた非常に高い数値であった。コンデンサーの断面積は21ミクロンの誘電体の厚さを有する各々の層を持つ非常に緻密な炭化構造であることが確認された。

実施例 2

実施例1に用いられたチタン酸バリウムの代わりにチタン酸鉛/タングステン酸鉛マグネシウム粉末 (PL302, Du Pontから入手した市販誘電材料)を使用し、実施例1の操作を繰り返して行った。生成物の粉末を分析し、4.27/1

の亜鉛／ホウ素の比においてホウ酸亜鉛3.2%のコーティングを有することがわかった。

実施例1に記述された操作を用い、被覆された粉末の100gを結合剤ミックスの66gと配合してグリーンテープを作った。つぎに積層コンデンサーを実施例1に記述したように作製した。これらを350℃の温度で2.5時間焼成した。その後、コンデンサーは緻密化し、そして2000に近い誘電率、3.3%の誘電損失率および10,000オーム・フェラッドの絶縁抵抗を有していた。誘電体の厚さは18ミクロンであった。

実施例 3

本実施例で使用されたチタン酸バリウムは0.994のA/B比を有する実験用高純度のチタン酸バリウムであった。BET法による表面積は54 m^2/cc であり、Virotrac分析による平均の粒度は410ナノメートルであった。この粉末は実施例1におけるチタン酸バリウムの代わりに使用されたが、行われた操作は同一であった。被覆された粉末は分析され、そしてそのコーティングは2.42/1の亜鉛／ホウ素比を有するホウ酸亜鉛の0.88%を含有していた。

つぎに被覆された粉末を400℃で2時間加熱し、残留の有機物を除去した。この軽く炭化された粉末の41.63部、ニオブ酸バリウム亜鉛の2.13部および炭酸マンガンの0.075部を一様に配合し、テープと積層コンデンサーを実施例1に記述したように作製した。焼結されたコンデンサーは緻密化しており、約9,500~11,400の範囲の

誘電率、1.5%の誘電損失率および20,000オーム・フェラッドより大きい絶縁抵抗を有していた。コンデンサーの焼き新玉の顕微鏡法はき々の層が33ミクロンの誘電体の厚さを有する層で均一な列理の構造を持つことを確認した。

実施例 4~7

これらの実施例の生成物はすべてホウ酸亜鉛のコーティングのための表面加水分解法によって作られた。従って行われた操作は実施例1に記述されたものであった。使用された基体、基体の表面加水分解を達成するために加えられた水量、先駆物質トルエン溶液の組成物および被覆された組成物は表1に示される。

表 1

表面加水分解によるホウ酸亜鉛コーティング

実施例 番号	基体のタイプ	量(g)	水(g)	ZnO/B ₂ O ₃ (%)	先駆物質(a) モル比
4	BaTiO ₃ (b)	250	8.11	4.5	2.5/1
5	SiO ₂ (c)	110	1.1	1.0	3.0/1
6	SiO ₂ (c)	110	1.1	5.0	3.0/1
7	PL802(d)	650	9.76	2.5	2.5/1

実施例 番号	ZnO/B ₂ O ₃ (%)	コーティング モル比	生成物回収量 (g)
4	3.92	2.5/1	261
5	0.94	2.8/1	48
6	3.85	3.89/1	50.1
7	1.44	2.9/1	608

(a) トルエン中の先駆物質溶液。

(b) 実施例1で使用されたのと同じ原料。

(c) オルトケイ酸テトラニチル(TEOS)の加水分解で製造されたSiO₂微小球。均一な直径、450~475ナノメートルの稠密な小球。凝集容積=2.9%

(d) Du Pont社のPL802はチタン酸鉛とタングステン酸鉛マグネシウムの混合物である。

実施例 8

本実施例は、液性限界より下で配合することによるホウ酸亜鉛で被覆されたチタン酸バリウムの製造法を記述している。

4.036%のB₂O₃の当量を含む四ホウ酸アンモニウム(ATB)の溶液を、Pfaltze Bauer社によって供給された

(NH₄)₂B₄O₇・4H₂Oの44gを脱イオン水の500ml中に溶解し、14.5%水酸化アンモニウムでpH9.8に調節し、そして最終容積を脱イオン水で600mlとすることで製造した。

7.555%のZnOの当量を含む硝酸亜鉛(ZNO)の溶液を、J. T. Baker社によって供給された試薬級のZn(NO₃)₂・6H₂Oの170.7gを脱イオン水の500ml中に溶解し、最終容積を脱イオン水で600mlに調整することで製造した。

実施例3に使用されたチタン酸バリウムの粉末を真空オーブン中で110℃で2時間加熱し、水分除去による重量減少を測定した。3個の試料が粉末の201.3gで無水のチタン酸バリウムの200gを含有するような0.5587%の平均の重量減少を示した。

受入れたチタン酸バリウムの201.3gを市販の食品加工装置に仕込んだ。装置のブレードを1725rpmで運転し、前に作製したATB溶液の11mlを食品加工装置のボウルにMasterflex(R)タービンポンプを用いて6ml/分の速度で送入した。つぎに前に作製したZNO溶液の20.2mlを同じ型のポンプを用いて同じ供給速度で加えた。加えている間に少量の3個の試料(I)を取出し、真空オーブン中で110℃において16時間乾燥し、ZnOとしての亜鉛、およびB₂O₃としてのホウ素を分析した。混合物のpHをアンモニア水溶液を加えて8.5に調節し、粉末が乾燥しているように見え、自由流動化するまで加工装置のボウルを真空でパージし、ブレードを1725rpmで運転して運転した。再び3個の少量の試料(II)を取出し、乾燥し、以前のよ

うに分析した。

粉末を食品加工装置ボウルから取り出し、真空オーブン中で110℃において16時間乾燥した。3個の少量の試料(Ⅲ)を分析のために取出した。食品加工装置のボウルを脱イオン水の250mlずつで洗浄した。合した洗液を遠心分離に付し、若干の固体を除去し、上澄液の試料(Ⅳ)を分析した。

チタン酸バリウム粉末201.3gの3つの試料は上述したようにホウ酸皿船で設置されていた。A、BおよびCとして認定された中間生成物および最終生成物として得られた各々の場合における3個の試料の平均値に基づいた分析結果を表2に示す。

表 2

分析結果

	A		B		C	
	% B_2O_3	% ZnO	% B_2O_3	% ZnO	% B_2O_3	% ZnO
I	0.205	0.665	0.197	0.725	0.170	0.765
II	0.210	0.652	0.197	0.690	0.200	0.723
III	0.210	0.645	0.200	0.665	0.190	0.705
IV (a)	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001	

ZnO/ B_2O_3

Ⅲ中 2.63/1 2.34/1 3.17/1

(a) これらの試料に対する2回の平均。

ZnOと B_2O_3 のほんのわずかの痕跡量が洗浄上澄液に見出されたが、これは事実上全ての融剤成分がチタン酸バリウム上に残留していることを示す。3個の試料、A、

B_2O_3 モル比に相当する2.105%のZnOと0.825%の B_2O_3 を含有するコーティングを有していた。

実施例 10

本発明は表面積形成法によってチタン酸バリウムにホウ酸皿船を設置する製造法を記述している。

0.333%の B_2O_3 と1.167%のZnOの当量をそれぞれ含むATBとZNOの溶液を実施例8に記述したように作製した。

脱イオンの250mlと一緒に、実施例1で使用されたチタン酸バリウムの100gを攪拌機、自動pHコントローラーおよび加熱マントルを備えた2500ml丸底フラスコに仕込んだ。攪拌されたスラリーを60℃に加熱し、そしてpHを希硝酸またはアンモニアを用いて7.0に調節した。ATB溶液の100mlを計量型ポンプを用いて1.8ml/分でポンプ送入した。少量の試料を取り出し、 B_2O_3 としてのホウ素について分析した。つぎにATBの溶液67.7mlとZNO溶液の67.7mlを同一の制御ポンプを用いて同時に1.0ml/minでポンプ送入した。添加が終了したとき攪拌されたスラリーはpHを7.0に維持しながら60℃で1時間攪拌しながら熟成された。ついでスラリーを室温まで冷却させた。

スラリーをSorvall遠心分離機に移し、固体を4000rpmで分離した。pHを7.0に調節した脱イオンの100ml中で再スラリー化することによって固体を3回洗浄し、そして再遠心分離に付し、固体を分離した。最初の遠心分離の上澄液と洗浄液の上澄液を分析した。

固体を真空オーブン中で110℃において16時間乾燥し、

BおよびCは合一にされ、一緒に混合され2.37/1のZnO/ B_2O_3 のモル比に相当する0.671%のZnOと0.200% B_2O_3 を含有するコーティングを持つ生成物を得た。

混合された生成物の試料は実施例1に記述されたように積層コンデンサーを作製するのに使用された。組成物を1100℃で緻密なモノリシック構造に容易に焼結した。それから形成されたコンデンサーが優れた電気的特性を有することが見出された。

実施例 9

本実施例は液性限界より下で混合することによって三としてチタン酸船とタンブステン酸船マブネシウムからなる誘電体であるDu Pont PL802にホウ酸皿船を設置する製造法を記述している。

5.84%の B_2O_3 と20.75%のZnOの当量をそれぞれ含むATBとZNO溶液を実施例8に記述したように作製した。

実施例6に使用されたような市販の食品加工装置中のDu Pont PL802粉末の500gに実施例8に記述されたようにATB溶液の81.5mlを6ml/分の速度で加えた。これに続いて同じ供給速度でZNO溶液の60mlを加えた。pHはアンモニア水溶液を加えて8.5に調節した。試料を工程の各段階で取り出し、実施例6におけるように分析した。生成物を室温下に、そして最後に真空オーブン中で110℃において16時間乾燥した。

分析値は事実上全ての融剤成分がPL802粉末上に残留していることを示した。最終の生成物は2.13/1のZnO/

そして分析した。

実施例1に記述したように、この生成物の試料を使用し積層コンデンサーを作製した。組成物は1100℃で緻密なモノリシックの構造に容易に焼結された。コンデンサーはすぐれた電気的特性を示した。

電子装置用の積層セラミック構造体を作製するための改良されたセラミック誘電体組成物およびかかる組成物の焼結性の向上のための方法にかかり、ホウ酸亜鉛をベースとする焼結用融剤を組成物全般にわたって均一に分布するように改良することで低溫の焼成温度におけるこのような組成物の焼結性を向上させたものである。

IPC(13): C04B 35/46 F.C. 501/134		
CLASS. SYMBOL		
US : 501/134, 135, 136, 137, 138, 139, 154		
DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Y	US. A. 4,845,062 (BURN) 04 July 1989 See column 3, lines 20-37.	1,2,6-15
Y	US. A. 4,879,351 (BURN) 07 November 1989 See example 1.	1,2,6-15
A	US. A. 4,640,905 (BURN) 03 February 1987 See column 4, line 64 thru column 5, line 5.	1
<p>IV. CERTIFICATION</p> <p>Date of the Actual Completion of the International Search: 01 APRIL 1991</p> <p>International Searching Authority: ISA/US</p> <p>Date of Mailing of this International Search Report: 03 MAY 1991</p> <p>Signature of a Searching Officer: [Signature]</p> <p>OFFICE: [Signature]</p>		

第1頁の続き

⑤Int. Cl. 4

H 01 B 3/00

識別記号

H

庁内整理番号

9059-5G

⑥発明者 バーン, イーアン

アメリカ合衆国デラウェア州 19707. ホツケシン. ビア ソンド
ライブ9